

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 352 519 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **14.04.93**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **B41M 5/26**

(21) Anmeldenummer: **89112329.1**

(22) Anmeldetag: **06.07.89**

(54) **Thermofarbband.**

(30) Priorität: **27.07.88 DE 3825437**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**31.01.90 Patentblatt 90/05**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**14.04.93 Patentblatt 93/15**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT NL SE**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 207 752**  
**DE-A- 3 631 781**  
**DE-C- 3 635 141**  
**GB-A- 2 178 553**

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no.**  
**275 (M-426)(1998) 02 November 1985; JP A 60**  
**120 093.**

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no.**  
**210 (M-604)(2657) 08 Juli 1987; JP A 62 027**  
**179.**

(73) Patentinhaber: **Pelikan Aktiengesellschaft**  
**Podbielskistrasse 141 Postfach 103**  
**W-3000 Hannover 1(DE)**

(72) Erfinder: **Mecke, Norbert, Dr.**  
**Schieferkamp 40 B**  
**W-3000 Hannover 91(DE)**  
Erfinder: **Krauter, Heinrich**  
**Hinter den Hägen 3**  
**W-3057 Neustadt 1(DE)**

(74) Vertreter: **Volker, Peter, Dr. et al**  
**Pelikan Aktiengesellschaft Podbielskistrasse**  
**141 Postfach 103**  
**W-3000 Hannover 1 (DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 352 519 B1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Thermofarbband, insbesondere Thermocarbonband, mit einem üblichen Träger und einer auf einer Seite des Trägers ausgebildeten Schicht einer Aufschmelzfarbe, die Pigmente und gegebenenfalls Farbstoffe und weitere Additive enthält.

Thermofarbbänder sind seit längerem bekannt, sie weisen auf einem folienartigen Träger, beispielsweise aus Papier, einem Kunststoff oder dergleichen, eine Aufschmelzfarbe auf, insbesondere in Form einer kunststoff- und/oder wachsgebundenen Farbmittel- oder Rußschicht. Die Aufschmelzfarbe wird bei Thermofarbbändern mittels eines Wärmedruckkopfes geschmolzen und auf ein Aufzeichnungspapier bzw. ein Druckpapier übertragen. Thermische Drucker bzw. Wärmedruckköpfe, die für diesen Vorgang verwendet werden können, sind z. B. aus den DE-Asen 2 062 494 und 2 406 613 sowie der DE-OS 3 224 445 bekannt. Im einzelnen kann dabei z. B. wie folgt vorgegangen werden:

Auf dem Wärmedruckkopf des Druckers wird ein aus beheizten Punkten bestehender und auf ein Papierblatt aufzudruckender Buchstabe ausgebildet. Der Wärmedruckkopf drückt das Thermofarbband auf das zu beschreibende Papier. Der aufgeheizte Buchstabe des Wärmedruckkopfes einer Temperatur von etwa 400 °C führt dazu, daß die Aufschmelzfarbe an der beheizten Stelle aufgeschmolzen und auf das damit in Kontakt stehende Papierblatt übertragen wird. Der benutzte Teil des Thermofarbbandes wird einer Spule zugeführt.

Das Thermofarbband kann verschiedene Aufschmelzfarben nebeneinander aufweisen. Mit der Kombination der Grundfarben Blau, Gelb und Rot lassen sich somit farbige Druckbilder herstellen. Gegenüber den üblichen Farbfotografien entfällt ein nachteiliges Entwickeln und Fixieren. Thermodrucker lassen sich mit großer Schreibgeschwindigkeit (ein DIN-A4-Blatt läßt sich in etwa 10 Sekunden bedrucken) und ohne störende Nebengeräusche betreiben.

Neben den oben geschilderten Thermofarbbändern gibt es auch solche, bei denen das Wärmesymbol nicht durch Einwirkung eines Wärmedruckkopfes, sondern durch Widerstandsbeheizung eines speziell ausgestalteten folienartigen Trägers aufgeprägt wird. Die Wärmezeugung erfolgt durch Fließen eines elektrischen Stromes, dazu muß die Aufschmelzfarbe und/oder deren Träger elektrisch leitende Materialien enthalten. Die Aufschmelzfarbe, die die eigentliche Funktionsschicht beim Druckvorgang darstellt, enthält darüber hinaus die bereits oben geschilderten Materialien. In der Fachwelt spricht man von einem "ETR"-Material ("Electro Thermal Ribbon"). Ein entsprechendes Thermotransfer-Drucksystem wird beispielsweise in

der US-PS 4 309 117 beschrieben.

Es hat sich gezeigt, daß die Thermocarbonbänder der oben beschriebenen Art bezüglich der Deckkraft beim Schreibvorgang nicht zufriedenstellen.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Thermofarbband vorzuschlagen, das sich dadurch auszeichnet, daß es beim Druckvorgang zu besonders optisch dichten Ausdrucken führt.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Aufschmelzfarbe mindestens ein Paraffin mit einer Erstarrungstemperatur von etwa 50 bis 110 °C und mindestens ein Ethylen-Vinylacetat-Wachs, das mit dem Paraffin zur Bildung eines Eutektikums fähig ist, enthält.

Ein wesentlicher Bestandteil der Aufschmelzfarbe des erfindungsgemäßen Thermocarbonbandes ist demzufolge ein Paraffin, das innerhalb des Temperaturbereiches von etwa 50 bis 110 °C, vorzugsweise zwischen etwa 60 bis 95 °C, schmilzt. Es handelt sich hier um ein festes Gemisch gereinigter, gesättigter, aliphatischer Kohlenwasserstoffe, die farb-, geruch- und geschmacklos sind, sich in Äther und Chloroform leicht und in Wasser und in 90%igem Alkohol nicht lösen. Als spezielle Beispiele paraffinischer Materialien, die unter den hier gewählten Begriff "Paraffin" fallen, können Mikrowachs Ceresin, Petrolat und Fischer-Tropsch-Wachse angegeben werden.

Ein anderer wesentlicher Bestandteil der Aufschmelzfarbe ist ein weiteres Wachs, das mit dem Paraffin-Wachs der oben beschriebenen Art beim Abkühlen der homogenen Schmelze zur Ausbildung eines Eutektikums fähig ist. Dabei kann ein reines Eutektikum oder ein Gemisch des Eutektikums mit einer der beiden reinen Komponenten anfallen. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß unter Beachtung obiger Forderung die gestellte Aufgabe in dem gewünschten Ausmaß gelöst wird.

Mit besonderem Vorteil ist zur Ausbildung eines Eutektikums mit dem genannten Paraffin-Wachs ein Ethylen-Vinylacetat-Wachs fähig, insbesondere eines Schmelzpunktes von etwa 87 bis 92 °C, eines Erstarrungspunktes von etwa 83 bis 97 °C, einer mittleren Molmasse von etwa 6.500 bis 7.000 und eines Vinylacetat-Gehaltes von etwa 9 bis 11 %. Ein solches bevorzugtes Ethylen-Vinylacetat-Wachs wird beispielsweise von der Firma BASF unter der Handelsbezeichnung "EVA 1-Wachs" vertrieben.

Es hat sich des weiteren als vorteilhaft erwiesen, wenn die beiden das Eutektikum bildenden Wachsmaterialien in einem bestimmten Mischungsverhältnis eingesetzt werden, so daß letztlich das fertige feste Wachsgemisch zu etwa 40 bis 90 Gew.-% aus dem paraffinischen Wachs und zu etwa 10 bis 60 Gew.-% aus dem Wachsmaterial, das mit diesem paraffinischen Wachs ein Eutekti-

kum bildet, besteht.

Zur Verbesserung der Eigenschaften der Aufschmelzfarbe, die im wesentlichen aus den beiden oben beschriebenen Wachsmaterialien besteht, können der Aufschmelzfarbe verschiedene übliche Additive einverleibt werden. so beispielsweise Esterwachse, und/oder modifizierte Kohlenwasserstoffharze, die die Fließvorgänge beim Thermodruckvorgang begünstigen, so insbesondere die Viskosität senken.

Zwingend ist es für das erfindungsgemäße Thermocarbonband, daß in der Aufschmelzfarbe Pigmente enthalten sind. Gegebenenfalls können daneben Farbstoffe vorliegen. Hierbei ist die übliche Definition, die Pigmente und Farbstoffe unterscheidet, zu bedenken. Beide Begriffe werden von dem allgemeineren Ausdruck "Farbmittel" umfaßt. Die mit der Erfindung erzielbaren besonderen Effekte, insbesondere die verbesserte Farbdichte des aufgedruckten Symbols, scheinen darauf zurückzugehen, daß die Pigmente, insbesondere Ruß, bei dem Aufbringen der Schmelze aus den Bestandteilen der späteren Aufschmelzfarbe bei der Ausbildung des festen Gemisches unter Bildung eines Eutektikums einer Art Agglomeration unterliegen. Beobachtet man nämlich das erfindungsgemäße Thermocarbonband mit einem Mikroskop, dann ist erkennbar, daß neben mehr oder weniger rußfreien Bereichen "Nester" von Pigmenten sichtbar sind. Diese Erscheinung geht auf die besondere Struktur der festen Aufschmelzfarbe unter Einbeziehung eines Eutektikums zurück.

Die Erfindung soll anhand zweier Beispiele noch näher erläutert werden, wobei darin insbesondere die Rezeptur der Aufschmelzfarbe in den Vordergrund gestellt wird.

#### Beispiel 1

Auf einem Träger aus einem üblichen Polyester einer Stärke von 4 Mikrometern wird in geschmolzener Form bei einer Temperatur von etwa 120 °C mittels eines Flexodruckwerks eine Schmelze in einer Stärke von etwa 4 Mikrometern aufgetragen, bei der etwa 40 Gew.-Teile Ethylen-Vinylacetat-Wachs eines Schmelzpunktes von etwa 87 bis 92 °C, eines Erstarrungspunktes von etwa 83 bis 97 °C, einer mittleren Molmasse von etwa 6.500 bis 7.000 und eines Vinylacetat-Gehaltes von etwa 9 bis 11 Gew.-% auf etwa 45 Gewichtsteile Paraffin eines Schmelzpunktes von etwa 70 °C und etwa 20 Gewichtsteile Ruß entfallen. Nach Erstarren bei Raumtemperatur liegt ein einsetzbares Thermocarbonband vor, das beim Einsatz in Thermodruckern Ausdrücke besonders günstiger Schwärze liefert.

#### Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde dahingehend abgeändert, daß zur Ausbildung der Aufschmelzfarbe folgende Rezeptur herangezogen wurde:

30 Gewichtsteile Ethylen-Vinylacetat-Wachs, etwa 15 Gewichtsteile Ruß, etwa 45 Gewichtsteile Paraffin-Wachs und etwa 5 Gewichtsteile Ester-Wachs zur Verbesserung des Fließverhaltens beim Thermodruckvorgang.

#### Patentansprüche

1. Thermofarbband, insbesondere Thermocarbonband, mit einem üblichen Träger und einer auf einer Seite des Trägers ausgebildeten Schicht einer Aufschmelzfarbe, die Pigmente und gegebenenfalls Farbstoffe und weitere übliche Additive enthält, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Aufschmelzfarbe mindestens ein Paraffin mit einer Erstarrungstemperatur von etwa 50 bis 110 °C und mindestens ein Ethylen-Vinylacetat-Wachs, das mit dem Paraffin zur Bildung eines Eutektikums fähig ist, enthält.
2. Thermofarbband, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylen-Vinylacetat-Wachs einen Schmelzpunkt von etwa 87 bis 92 °C, einen Erstarrungspunkt von etwa 83 bis 97 °C, eine mittlere Molmasse von etwa 6.500 bis 7.000 und einen Vinylacetat-Gehalt von etwa 9 bis 11 Gew.-% aufweist.
3. Thermofarbband nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Wachsanteil der Aufschmelzfarbe zu etwa 10 bis 60 Gew.-% aus dem Ethylen-Vinylacetat-Wachs und zu etwa 40 bis 90 Gew.-% aus einem Paraffinwachs besteht.
4. Thermofarbband nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment in Form von Ruß vorliegt.
5. Thermofarbband nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung der Fließvorgänge beim Thermodruckvorgang in der Aufschmelzfarbe Esterwachse und/oder modifizierte Kohlenwasserstoffharze enthalten sind.
6. Thermofarbband nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Aufschmelzfarbe zur Verbesserung der Übertragung beim Thermodruckvorgang eine Haftschrift aus einem Paraffin und einem klebrigmachenden Harz angeordnet ist.

## Claims

1. A thermal dye ribbon, especially a thermal carbon ribbon, with a usual carrier and a layer of a hot-melt dye on one side of the carrier which contains pigments and any necessary dyestuffs and other common additives, characterised in that the hot-melt dye contains at least one paraffin with a solidification point of approximately 50 to 110 °C and at least one ethylene-vinyl acetate wax which, together with the paraffin, can form a eutectic mixture. 5 10
2. A thermal dye ribbon according to Claim 1, characterised in that the ethylene-vinyl acetate wax has a melting point of approximately 87 to 92 °C, a solidification point of approximately 83 to 97 °C, an average molecular weight of approximately 6,500 to 7,000, and a vinyl acetate content of approximately 9 to 11 per cent by weight. 15 20
3. A thermal dye ribbon according to Claim 1 or 2, characterised in that the wax component of the hot-melt dye comprises approximately 10 to 60 per cent by weight of ethylene-vinyl acetate wax and approximately 40 to 90 per cent by weight of paraffin wax. 25
4. A thermal dye ribbon according to any one of the above Claims, characterised in that the pigment is in the form of carbon black. 30
5. A thermal dye ribbon according to any one of the above Claims, characterised in that the hot-melt dye contains ester waxes and/or modified hydrocarbon resins to improve flow properties in the thermoprinting process. 35
6. A thermal dye ribbon according to any one of the above Claims, characterised in that an adhesive layer comprising a paraffin and a resin conferring adhesive properties is arranged on the hot-melt dye to improve transfer in the thermoprinting process. 40 45

## Revendications

1. Ruban-encreur thermique, en particulier ruban-carbone thermique, comportant un support usuel et une couche d'une encre fusible formée sur un côté du support, qui contient des pigments et éventuellement des colorants et d'autres additifs usuels, caractérisé en ce que l'encre fusible contient au moins une paraffine ayant une température de solidification d'environ 50 à 110 °C, et au moins une cire éthylène/acétate de vinyle, qui est apte à la 50 55

formation d'un système eutectique avec la paraffine.

2. Ruban-encreur thermique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la cire éthylène/acétate de vinyle présente un point de fusion d'environ 87 à 92 °C, un point de solidification d'environ 83 à 97 °C, une masse moléculaire moyenne d'environ 6 500 à 7 000 et une teneur en acétate de vinyle d'environ 9 à 11 % en poids.
3. Ruban-encreur thermique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la fraction de cire de l'encre fusible est constituée, à raison d'environ 10 à 60 % en poids, de la cire éthylène/acétate de vinyle, et à raison d'environ 40 à 90 % en poids, d'une cire de paraffine.
4. Ruban-encreur thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pigment se trouve sous forme de noir de carbone.
5. Ruban-encreur thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour l'amélioration des processus d'écoulement lors de l'impression thermique, des cires d'esters et/ou des cires hydrocarbonées modifiées sont présentes dans la cire fusible.
6. Ruban-encreur thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour l'amélioration du transfert lors du processus d'impression thermique, une couche d'adhérence, à base d'une paraffine et d'une résine rendant collant, est disposée sur l'encre fusible.